

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-44162

(P2001-44162A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	7-71-1 ⁷ (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 4 G 0 3 5
B 0 1 F 1/00		B 0 1 F 1/00	A 4 G 0 4 2
C 0 1 B 13/10		C 0 1 B 13/10	D

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

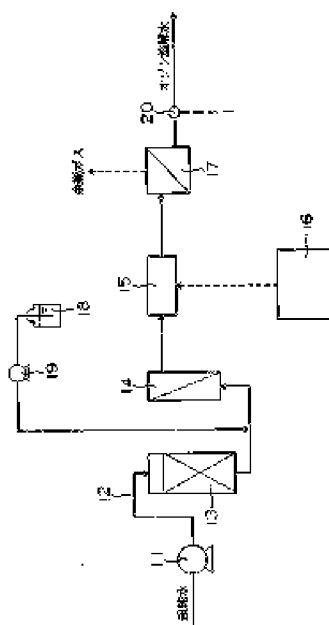
(21) 出願番号	特願平11-211290	(71) 出願人	000001063 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号
(22) 出願日	平成11年7月26日 (1999.7.26)	(72) 発明者	森田 博志 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
		(72) 発明者	太田 裕 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内
		(74) 代理人	100075351 弁理士 内山 充 Pターム(参考) 4G035 A4G1 A6I3 4G042 C601

(54) 【発明の名称】 オゾン溶解水の製造装置

(57) 【要約】

【課題】超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶解オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置を提供する。

【解決手段】(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾンを溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。



(2)

特開2001-44162

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、オゾン溶解水の製造装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体用シリコン基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用石英基板などの電子材料の表面から異物を除去することは、製品の品質と歩留まりを確保する上で極めて重要であり、この目的のためにウェット洗浄が広く行われている。有機物汚染や金属汚染の除去には、強い酸化力を有する洗浄液の適用が有効であり、従来、硫酸と過酸化水素の混合液（SPM洗浄液）や、塩酸と過酸化水素と超純水の混合液（SC2洗浄液）などによる高温洗浄が採用されていた。近年、洗浄工程の簡略化、省資源化、室温化が求められるようになり、溶存オゾン濃度が数mg/リットル程度でありながら、極めて強い酸化力を発揮して、電子材料表面の有機物汚染や金属汚染を効果的に除去するオゾン溶解水が、ウェット洗浄に使われるようになってきた。オゾン溶解水は、溶存オゾンが分解すると、単なる高純度の水に戻る点に特長があるが、溶存オゾンは経時的に自己分解して酸素ガスとなるために、オゾン濃度の維持管理が困難であり、長距離配管による送給は困難とされていた。このために、オゾン溶解水は洗浄装置の近傍で製造され、直ちに使用されていた。これに対し、本発明者らは、先に、オゾン含有ガスと超純水とを送給配管内で混合しつつ送給することにより、オゾン濃度の低下が抑制され、長距離送給が可能となることを見だし、図1に示すオゾン溶解水の供給装置を提案した。すなわち、酸素ガス容器1と窒素ガス容器2から、無戸放電方式のオゾン発生器3に酸素ガスと微量の窒素ガスの混合ガスを送って、オゾンと酸素ガスの混合ガスを製造し、オゾン溶解装置4において、イオン交換装置、膜装置、紫外線照射装置などを用いて製造された超純水中に、エジェクター、ポンプなどを用いて送り込む。オゾンと酸素ガスの混合ガスは、超純水と混合して気液混合状態となり、オゾンが水中に溶解してオゾン溶解水が生成し、さらに気液混合状態のまま気液混合液体送給配管の中を流れる。水中に溶解したオゾンは、自己分解により酸素ガスとなるが、自己分

解によるオゾンの減少分は、気相中のオゾンが水相中に溶解することにより補われるので、水中のオゾン濃度をほぼ一定に保つことができる。オゾン溶解水は、分岐管6から取り出され、気液分離されたのちユースポイント7で消費される。分岐管から取り出されなかった余剰のオゾン溶解水は、気液分離器8に導き、気相と水相に分離する。次いで、オゾン分解装置9及び10において気相及び水相中のオゾンを分解したのち、気相は排ガスとして大気開放し、水相は排水として回収し、必要な処理を行って再利用する。このオゾン溶解水の供給装置によれば、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の変動が少なく、ユースポイントにほぼ一定した濃度のオゾン溶解水を供給することができる。しかし、この装置は、オゾン溶解水中のオゾンの自己分解による減少を気相中のオゾンの溶解により補うために、過剰のオゾンが必要である。このために、オゾン溶解水中におけるオゾンの分解が少なく、オゾン溶解水を長距離送給しても、送給中におけるオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水が求められるようになった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超純水中に含まれる微量のオゾン分解性物質を除去し、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率の高いオゾン溶解水を得ることができるオゾン溶解水の製造装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、オゾン溶解水の原水とする超純水中にオゾンの分解を促進する微量物質が存在し、該微量物質は、酸化還元触媒と接触させることにより、効果的に除去し得ることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾン溶解させるオゾン溶解装置を有することを特徴とするオゾン溶解水の製造装置、を提供するものである。さらに、本発明の好ましい態様として、(2)酸化還元触媒が、パラジウム担持樹脂である第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(3)酸化還元触媒と接触させる触媒反応部が、触媒充填塔である第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(4)触媒充填塔の前段に、超純水送給ポンプを有する第(3)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(5)超純水送給ポンプが、ブースターポンプである第(4)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(6)触媒充填塔が、パラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂又はパラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂

特開2001-44162

3

4

とアニオン交換樹脂を混合状態又は積層状態で充填しものである第(3)項記載のオゾン溶解水の製造装置。

(7) 触媒充填塔が、パラジウム担持樹脂塔とカチオン交換樹脂塔をこの順に直列に接続したものである第(3)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(8) 触媒充填塔が、パラジウム担持樹脂塔とカチオン交換樹脂塔とアニオン交換樹脂塔をこの順に直列に接続したものである第(3)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(9) 触媒充填塔が、パラジウム担持樹脂塔と、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混床塔をこの順に直列に接続したものである第(3)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(10) る過装置が、限外ろ過膜(UF)、精密ろ過膜(MF)又は逆浸透膜(RO)を備えた装置である第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(11) オゾン溶解装置が、超純水とオゾン含有ガスを直接接触させるエジェクターである第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(12) エジェクターの後段に気液分離器を有する第(11)項記載のオゾン溶解水の製造装置、(13) オゾン溶解装置が、フッ素樹脂製の気体透過膜モジュールである第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、及び、(14) 薬液供給装置を有し、ろ過装置の前段又は後段に薬液注入点を設けた第(1)項記載のオゾン溶解水の製造装置、を挙げることができる。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明のオゾン溶解水の製造装置は、(A)超純水が供給される超純水供給配管、(B)超純水供給配管に連結し、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部、(C)触媒反応部を経た超純水をろ過するろ過装置、(D)ろ過装置から排出される超純水にオゾンを溶解させるオゾン溶解装置を有する。図2は、本発明装置の一態様の工程系統図である。本態様においては、超純水は超純水送給ポンプ1により超純水供給配管12に供給される。超純水送給ポンプに特に制限はなく、例えば、ピストンポンプ、プランジャーポンプ、ブースターポンプ、タービンポンプ、ポリエートポンプなどを挙げることができる。これらの中で、ブースターポンプを好適に用いることができる。実用的なオゾン溶解水の製造装置とするためには、超純水にある程度の圧力を与えることが重要である。エジェクターを用いてオゾン含有ガスを超純水通水配管中に引き込む場合には、特に供給水压を高めておくことが必要である。装置へ供給する超純水の圧力が十分高い場合には特別な手だての必要はないが、そうでない場合の方が多いため、装置入口に超純水の水压を高めるための超純水送給ポンプを設置することが好ましい。供給される超純水の圧力は、0.2～0.5MPaであることが好ましい。本発明装置において、超純水供給配管12は、超純水を酸化還元触媒と接触させる触媒反応部13に連結される。本発明装置において使用する酸化還元触媒に特に制限はなく、例えば、白金触媒、銀触媒、パラジウム触媒などを挙げることができ

る。これらの中で、パラジウム触媒を特に好適に使用することができる。パラジウム触媒は、金属パラジウム、酸化パラジウム、水素化パラジウムなどのほかに、イオン交換樹脂、アルミナ、活性炭、ゼオライトなどの担体にパラジウムを担持させた触媒を用いることができる。パラジウム触媒の形状に特に制限はなく、例えば、粉末状、錠状、ペレット状など、いずれの形状でも使用することができる。粉末状の触媒は、反応槽を設けて反応槽に適當量を添加することができ、あるいは、反応塔などに充填して流動床として通水処理することもできる。粒状又はペレット状の触媒は、反応塔などに充填して触媒充填塔とし、連続的に通水処理することができる。

【0006】パラジウム担持触媒の場合、パラジウムの担持量は0.1～10重量%であることが好ましい。パラジウム担持触媒の中で、アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたパラジウム担持樹脂は、少ないパラジウムの担持量で優れた効果を発揮するので、特に好適に使用することができる。アニオン交換樹脂にパラジウムを担持させたパラジウム担持樹脂は、アニオン交換樹脂を反応塔に充填し、塩化パラジウムの酸性溶液を通水することにより調製することができる。さらに、この反応塔にホルマリンなどの還元剤を加えて還元することにより、金属パラジウムを担持した触媒とすることができる。超純水を触媒反応部において酸化還元触媒と接触させることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去することができる。オゾンの分解を促進する微量物質としては、例えば、超純水製造システム中の紫外線照射装置で発生する水の分解生成物であるOHラジカル、Hラジカルなどが考えられる。本発明装置においては、触媒充填塔にパラジウム担持樹脂とイオン交換樹脂を共存させることができる。パラジウム担持樹脂とイオン交換樹脂の共存の態様に特に制限はなく、例えば、触媒充填塔にパラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂又はパラジウム担持樹脂とカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を混合状態又は積層状態で充填することができ、パラジウム担持樹脂塔とカチオン交換樹脂塔をこの順に直列に接続することもでき、パラジウム担持触媒塔とカチオン交換樹脂塔とアニオン交換樹脂塔をこの順に直列に接続することもでき、あるいは、パラジウム担持樹脂とイオン交換樹脂を共存させることにより、パラジウム担持樹脂から極微量のパラジウムイオンが溶出するとしてもイオン交換樹脂で捕捉することができ、また、超純水送給ポンプからイオン成分が溶出するとしてもイオン交換樹脂で捕捉することができ、超純水の高純度を維持することができる。

【0007】本発明装置において、触媒反応部を経た超純水は、ろ過装置14においてろ過される。ろ過装置に使用するろ過膜に特に制限はなく、例えば、限外ろ過膜

(4)

特開2001-44162

5

6

(UF)、精密ろ過膜(MF)、逆浸透膜(RO)などを挙げる事ができる。ろ過装置を用いて超純水をろ過することにより、超純水送給ポンプ、パラジウム担持樹脂、カチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂などに由来する微粒子を除去して、超純水の高純度を維持することができる。本発明装置においては、ろ過装置から排出される超純水に、オゾン溶解装置15において、オゾン発生器16において発生させたオゾン含有ガスを供給し、オゾンを溶解させる。使用するオゾン溶解装置に特に制限はなく、例えば、フッ素樹脂製の耐オゾン性を有する気体透過膜モジュールや、エジェクター、ガス溶解用ポンプなどのオゾン含有ガスを吸い込ませる装置、バブリング装置などを挙げる事ができる。これらの中で、エジェクターは装置が簡便であり好適に用いることができる。エジェクターの後段にインラインミキサーを設け、気泡の微細化を行うことにより、オゾンの溶解を促進することができる。オゾン溶解装置として、エジェクターやガス溶解用ポンプを使用する場合には、オゾン溶解水とオゾン含有ガスとの気液混合状態となるので、後段に気液分離器17を設けて余剰ガスを分離し、気泡を含まないオゾン溶解水を得ることが好ましい。オゾン溶解装置と気液分離器の間に適当な容量を持たせて通水時間を与えることにより、オゾンの溶解を促進するとともに、微細気泡の合一を促進して気液分離を容易にすることができる。本発明装置において使用するオゾン発生器に特に制限はなく、例えば、水を電解してオゾンと酸素ガスの混合ガスを生成する装置、酸素ガスを原料として無声放電や沿面放電などによりオゾンと酸素ガスの混合ガスを生成する装置などを挙げる事ができる。高純度のオゾン溶解水を得るためには、オゾン発生器とオゾン溶解装置の間に、オゾン含有ガス中の微粒子を捕捉するフィルターを装着することが好ましい。

【0008】本発明装置においては、薬液槽18と薬注ポンプ19を備え、ろ過装置の前段又は後段に薬液注入点を設けて、酸、アルカリなどの薬液を注入することができる。薬注ポンプの代わりに、窒素ガスなどの不活性ガスにより圧送することもできる。酸を注入してpHを下げることで、溶解オゾンの分解を抑制することができる。この場合、オゾン溶解装置の上流側で酸を注入しておくことが、溶解オゾン濃度維持の面から好ましい。アルカリを注入してpHを上げることで、オゾン溶解水の洗浄効果を高めることができる。アルカリとしては、例えば、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウムなどを挙げる事ができる。本発明装置を用いて製造されたオゾン溶解水は、配管に設けた計器20により、溶解オゾン濃度、pHなどを測定することができる。測定された溶解オゾン濃度、pHなどに基づいて、超純水へのオゾン含有ガスの供給量や、薬液注入量を調整し、オゾン溶解水の水質を管理することができる。本発明装置において、オゾン溶解装置とその後段は、接続部及び

接続ガス部が、すべて耐オゾン性の材料で構成されることが好ましい。耐オゾン性の材料としては、例えば、フッ素樹脂、石英、表面を不働態化した金属などを挙げる事ができる。図3は、本発明装置の(A)超純水供給配管の他の態様の工程系統図である。本態様においては、超純水貯槽21を設けるとともに、超純水供給配管12を分岐して超純水返送配管22を設けている。超純水返送配管を設けて超純水を超純水貯槽に返送することにより、超純水の使用量にかかわらず超純水送給ポンプ11を常に一定の条件で運転することができるので、超純水の使用量が変動しても供給する超純水の圧力を一定に保つことができる。

【0009】図4は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図である。本態様においては、触媒充填塔13に、パラジウム担持樹脂23、カチオン交換樹脂24及びアニオン交換樹脂25が、この順に積層状態で充填されている。図5は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図である。本態様においては、触媒充填塔が、パラジウム担持樹脂塔26とカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混床塔27からなり、両者がこの順に直列に接続されている。図6は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、超純水とオゾン含有ガスがエジェクター28において直接接触し、インラインミキサー29においてオゾン含有ガスが微細な気泡となって超純水中に分散し、溶解促進兼気泡合一促進部30に滞留してオゾンの溶解が進むとともに、微細に分散した気泡が再び合一して大きい気泡となり、気液分離器17において余剰ガスが分離され、気泡を含まないオゾン溶解水が得られる。図7は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図である。本態様においては、耐オゾン性を有するフッ素樹脂製の気体透過膜31を備えた気体透過膜モジュール32が用いられ、オゾン含有ガスは気体透過膜を介して超純水中に溶解する。本発明のオゾン溶解水の製造装置を用いることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去し、ポンプ、触媒担持樹脂、イオン交換樹脂などから発生する可能性のあるイオンや微粒子も除去することができるので、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶解オゾンの残存率が高く、イオンや微粒子などを含まない高い水質のオゾン溶解水を得ることができる。

【0010】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

比較例1

従来より、紫外線照射装置、混床式イオン交換樹脂塔及び限外ろ過装置を備えたサブシステムを用いて、TOC濃度 $2.0\mu\text{g}/\text{リットル}$ の一次純水 $10\text{m}^3/\text{h}$ を処理

(5) 特開2001-44162

7

8

して、TOC濃度 $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$ の超純水を得ていた。紫外線照射装置【日本フोटサイエンス(株)、AUV-4800TC】は、紫外線ランプ24本を備えたもので、全消費電力4kWである。また、混床式イオン交換樹脂塔は、強塩基性アニオン交換樹脂【ダウエックス(株)、550A】65リットルと強酸性カチオン交換樹脂【ダウエックス(株)、650C】35リットルを充填したものである。この超純水のうち $1 \text{ m}^3/\text{h}$ をオゾン溶解水用に分岐し、酸素ガスの無声放電方式で製造したオゾン濃度 $160 \text{ g}/\text{m}^3$ のオゾン含有ガス $125 \text{ リットル}/\text{h}$ 、すなわちオゾンとして $20 \text{ g}/\text{h}$ をエジェクターを介して供給し、オゾン溶解水を製造した。エジェクターから50mの離れた位置でオゾン溶解水供給配管からオゾン溶解水をサンプリングし、そのオゾン濃度を測定したところ $5 \text{ mg}/\text{リットル}$ であった。

実施例1

混床式イオン交換樹脂塔の最上部に、パラジウム1重量%担持アニオン交換樹脂5リットル、すなわち、層高としてイオン交換樹脂の5%分を積んだ以外は、比較例1と同じ操作を行った。得られた超純水のTOC濃度は $0.5 \mu\text{g}/\text{リットル}$ で、比較例1と同じであった。エジェクターから50mの離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、 $9 \text{ mg}/\text{リットル}$ であった。

実施例2

超純水をオゾン溶解水用に $1 \text{ m}^3/\text{h}$ 分岐した分岐点の下流側に、実施例1と同じパラジウム1重量%担持アニオン交換樹脂1リットルを充填したパラジウム担持樹脂塔と限外ろ過装置を設置して超純水を過水した以外は、比較例1と同じ操作を行った。エジェクターから50mの離れた位置でサンプリングしたオゾン溶解水のオゾン濃度は、 $10 \text{ mg}/\text{リットル}$ であった。比較例1及び実施例1～2の結果から、オゾン溶解装置の前段にパラジウム担持アニオン交換樹脂を充填した触媒反応部を設け、超純水をパラジウム担持アニオン交換樹脂と接触させ、触媒反応部を経た超純水をろ過装置を用いてろ過することにより、高い水質のオゾン溶解水が得られ、このオゾン溶解水は長距離送給してもオゾン溶解水中におけるオゾンの分解が抑制され、オゾンの残存率が高いことが分かる。

【0011】

【発明の効果】本発明のオゾン溶解水の製造装置を用いることにより、超純水中に含まれるオゾンの分解を促進する微量物質を除去し、ポンプ、触媒担持樹脂、イオン交換樹脂などから発生するイオンや微粒子も除去することができるので、オゾン溶解水を長距離送給してもオゾン濃度の低下が少なく、溶存オゾンの残存率が高く、イオンや微粒子などを含まない高い水質のオゾン溶解水を得ることができる。また、オゾン溶解水の製造に必要なオゾンの量を節減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、オゾン溶解水をオゾン含有ガスとの気液混合状態で送給するオゾン溶解水供給装置の工程系統図である。

【図2】図2は、本発明装置の一態様の工程系統図である。

【図3】図3は、本発明装置の(A)超純水供給配管の他の態様の工程系統図である。

【図4】図4は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図である。

【図5】図5は、本発明装置の(B)触媒反応部の他の態様の工程系統図である。

【図6】図6は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図である。

【図7】図7は、本発明装置の(D)オゾン溶解装置の他の態様の工程系統図である。

【符号の説明】

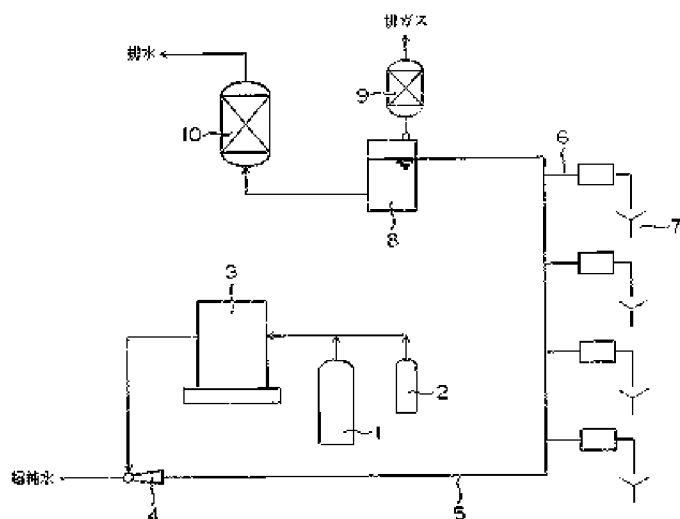
- 1 酸素ガス容器
- 2 窒素ガス容器
- 3 オゾン発生器
- 4 オゾン溶解装置
- 5 気液混合流体供給配管
- 6 分岐管
- 7 ユースポイント
- 8 気液分離器
- 9 オゾン分解装置
- 10 オゾン分解装置
- 11 超純水供給ポンプ
- 12 超純水供給配管
- 13 触媒反応部
- 14 ろ過装置
- 15 オゾン溶解装置
- 16 オゾン発生器
- 17 気液分離器
- 18 薬液槽
- 19 薬注ポンプ
- 20 計器
- 21 超純水貯槽
- 22 超純水返送配管
- 23 パラジウム担持樹脂
- 24 カチオン交換樹脂
- 25 アニオン交換樹脂
- 26 パラジウム担持樹脂塔
- 27 混床塔
- 28 エジェクター
- 29 インラインミキサー
- 30 溶解促進兼気泡合一促進部
- 31 気体透過膜
- 32 気体透過膜モジュール

50

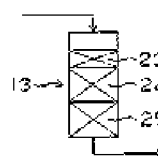
(6)

特開2001-44162

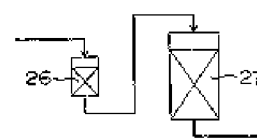
【図1】



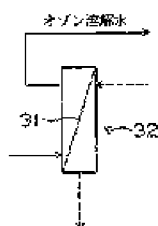
【図4】



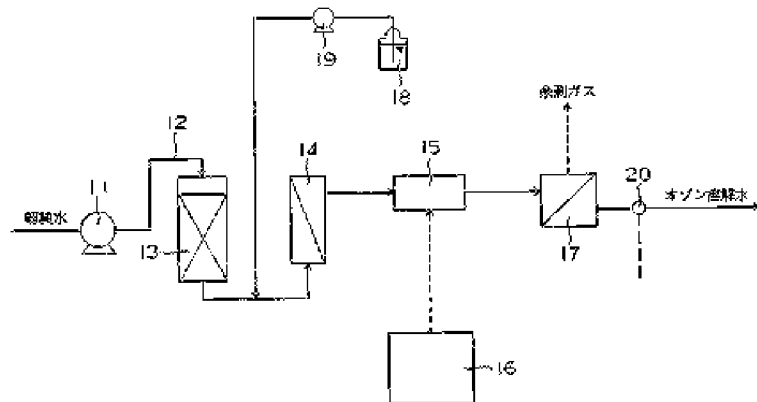
【図5】



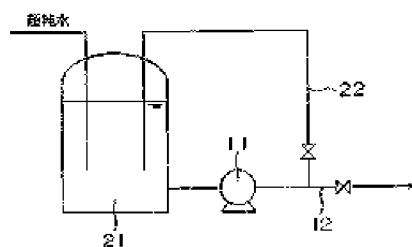
【図7】



【図2】



【図3】



【図6】

